

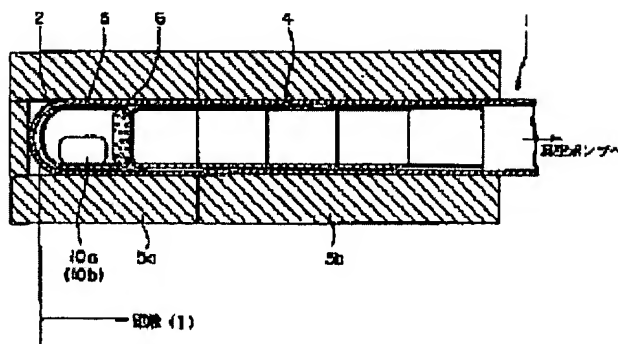
APPARATUS FOR SEPARATING AND PURIFYING FULLERENE AND SEPARATION AND PURIFICATION

Patent number: JP9227111
Publication date: 1997-09-02
Inventor: NAKAMURA KATSUMITSU; SASAKI TOMOTERU;
OGAWA RYUICHI; NAKAI TOMOAKI
Applicant: NIPPON SAN SO KK.; NAKAMURA KATSUMITSU
Classification:
- **International:** C01B31/02; C01B31/02
- **European:**
Application number: JP19960040138 19960227
Priority number(s):

Abstract of JP9227111

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both an apparatus for separating and purifying fullerene capable of separating and purifying the high-purity fullerene at a low cost without using any organic solvent at all and a method for separating and purifying the fullerene.

SOLUTION: This apparatus for separating and purifying fullerene is equipped with at least a heating vessel 3 for heating the fullerene and subliming the fullerene, a trap 4, connected to the heating vessel 3 and used for depositing the sublimed fullerene and a vacuum device for decompressing and sucking the interiors of the heating vessel 3 and the trap 4. The heating vessel 3, trap 4 and vacuum device are arranged in the order. The trap 4 is preferably divided into two or more sections. The method for separating and purifying the fullerene comprises setting the temperature of the trap 4 on the side of the heating vessel 3 at a higher one than that on the side of the vacuum device.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227111

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 1 B 31/02

識別記号 庁内整理番号
1 0 1

F I
C 0 1 B 31/02

技術表示箇所

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-40138

(22) 出願日 平成8年(1996)2月27日

(71) 出願人 000231235
日本酸素株式会社
東京都港区西新橋1丁目16番7号
(71) 出願人 596026682
中村 勝光
東京都国分寺市泉町3-10-1
(72) 発明者 中村 勝光
東京都国分寺市泉町3-10-1
(72) 発明者 佐々木 朝照
東京都日野市平山2-20-4
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

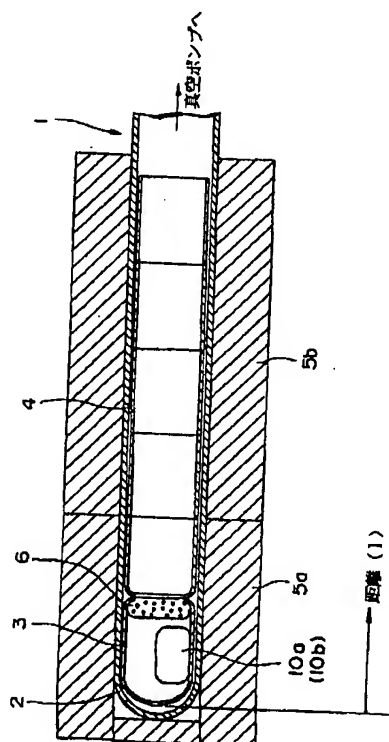
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレンの分離精製装置及び分離精製法

(57) 【要約】

【課題】 高純度のフラーレンが安価に分離精製され、有機溶剤を全く使用しないフラーレンの分離精製装置及び分離精製法を提供すること。

【解決手段】 フラーレンを加熱して昇華させるための加熱容器3と、該加熱容器3に接続されて昇華したフラーレンを析出させるためのトラップ4と、加熱容器3及びトラップ4の内部を減圧吸引するための真空装置とを少なくとも備えるとともに、加熱容器3、トラップ4、真空装置がこの順序で配設されている分離精製装置である。前記トラップ4は、2以上の区画に分割されることが好ましい。トラップ4の加熱容器3側の温度を真空装置側の温度よりも高くすることを特徴とする分離精製法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン含有煤あるいは粗フルーレンに含まれるフルーレンを加熱して昇華させるための加熱容器と、該加熱容器に接続されて昇華したフルーレンを析出させるためのトラップと、前記加熱容器及びトラップの内部を真空にするための真空装置とを少なくとも備えるとともに、加熱容器、トラップ、真空装置がこの順序で配設されていることを特徴とするフルーレンの分離精製装置。

【請求項2】 加熱容器とトラップとが、一端を封じられ他端に開口部を有する管状の容器内に收容され、前記開口部は真空装置に接続されていることを特徴とする請求項1記載のフルーレンの分離精製装置。

【請求項3】 トラップの加熱容器側を高温にしその真空装置側に向けて低温となる温度勾配をトラップに形成する温度制御手段を配してなる請求項1又は2記載のフルーレンの分離精製装置。

【請求項4】 トラップが、該トラップ内に析出したフルーレン析出物を2以上に分割して取り出し可能に、2以上の分離可能な区画から構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフルーレンの分離精製装置。

【請求項5】 加熱容器及びトラップが、石英ガラス、セラミックス、ステンレス等の耐熱性材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のフルーレンの分離精製装置。

【請求項6】 加熱容器とトラップとの接続部に繊維質の充填層が配されてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項にフルーレンの分離精製装置。

【請求項7】 フラーレン含有煤あるいは粗フルーレンに含まれるフルーレンを真空雰囲気下で加熱して昇華させ、該昇華したフルーレンをその移動方向に沿って温度低下する温度勾配を施されたトラップに導いて析出させることを特徴とするフルーレンの分離精製装置。

【請求項8】 真空雰囲気が1トル～ 1×10^{-3} トルの真空度であることを特徴とする請求項7に記載のフルーレンの分離精製装置。

【請求項9】 トラップの温度勾配は、その一端側を500～650℃とし、その他端側を200～300℃とするように施されていることを特徴とする請求項7又は8記載のフルーレンの分離精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフルーレンの分離精製装置及び分離精製法に関する。

【0002】

【従来の技術】フルーレンはグラファイト、ダイヤモンドに次ぐ第3の炭素固体分子として最近、発見されたばかりであって、球殻状構造を持った炭素の同素体である。フルーレンを代表する炭素数60のフルーレン C_{60}

はその構造がサッカーボールのように正五角形が12面、正六角形が20面の32面体である。フルーレンとしては、 C_{60} 、炭素数70のフルーレン C_{70} 、炭素数84のフルーレン C_{84} が主に存在し、これ以外に炭素数100以下のフルーレンとして C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{90} 、 C_{94} などいずれも特異な形をもつケージ状構造をもつことが知られているがその量は C_{60} と比べると極端に少なく、また、炭素数120を超える巨大分子のフルーレンの存在も確認されている。

【0003】このようなフルーレンは、次のような点で有用である。

(1) フルーレンの化学修飾による誘導体としての利用： C_{60} は球形分子の外側を反応性の高い電子が取り巻いており他の物質と化学反応しやすいことを利用して、種々の誘導体を合成して新たな機能を持った物質を創製する試みがなされている。例えば、ポリマーの一部にフルーレンを導入することで新しい機能性プラスチックを開拓したり、触媒として利用する段階にあり、 C_{60} と金属の複合体が水素を吸蔵する性質に着目し、アセチレン系化合物をプロピレン系化合物に効率よく水素化することに成功している。また、ゼオライトと呼ぶ多孔質材料の穴の中に C_{60} や C_{70} を詰め、効率よくアルコール類などを合成できる。さらに、フルーレンを担体としたパラジウム触媒はヘプタンの水素添加効果は活性炭の数倍が得られている。

(2) 医薬への応用： C_{60} はベンゼンなどの有機溶媒にしか溶けないことを改質するために、アルコールなど水になじむ置換基をフルーレンに付加させた誘導体を作ることによって水溶性を持たせている。これらの誘導体ではエイズの原因であるHIVの発現に欠かせない蛋白質分解酵素の活性を阻害する性質や光の照射で遺伝子の本体であるDNAの特定部位を切断する性質が発見されている。

【0004】(3) 非線形光学機能材料としての利用：フルーレンと電子供与体を含む化合物が形成する電子移動コンプレックスは三次非線形光学効果を発現する。

(4) 金属内包フルーレンとしての利用： C_{60} の結晶は半導性を示すが、アルカリ金属などを加えると金属になったり超伝導を示す。また、有機アミン系物質と混ぜると強磁性体にもなる。

(5) その他の利用： C_{70} の薄膜上に特殊な有機薄膜を積層した光電変換素子を試作し、市販の小型複写機に搭載できるサイズの電子写真感光ドラムを作製したところ、市販品を上回る感度を達成して、A4紙で毎分20枚の速度で画像サンプルを得ることができることが知られている。また、 C_{60} がラットやマウスの細胞に及ぼす影響を試験管内での試験によれば、手足になる前の未分化の細胞に C_{60} を加えると、軟骨細胞が通常の4倍に増加し、 C_{60} をプラスチックや金属でできた人口骨にコーティングすれば軟骨が成長して生体適合性が上がることが期待されている。さらに、常温、高圧下におけるダイ

やモンド合成材料としても用いられている。このように様々な用途分野に関係しているので、フラーレンは、新素材・医薬などとして有用な物質である。

【0005】次に、フラーレンの従来の製造法について述べる。フラーレンの製造法は、発見当時はレーザーで加熱することによりグラファイトを蒸発させ、この雰囲気中にHe、Ar等の不活性ガスを導入することにより合成し、フラーレンの存在を認めている。しかし、この方法は大量の煤を生成するために適当ではなく、現在多くはアーク放電が使用されている。その製造法の一例は、50～100A、20～40V(20KW)の直流電源を用い、直径5～6mm、長さ1000～200mmの炭素棒(重さ4.6g)を陽極にして陰極にも炭素棒を用いHe雰囲気(100～400トル)でアーク放電を起こすことにより陽極の炭素棒が蒸発し、ススが生成する。この煤にフラーレンが、一般には5～10重量%含まれている。そして、この煤よりフラーレンを分離したものを粗フラーレンと称している。

【0006】また、He雰囲気中で、黒鉛棒を高周波加熱して、2700℃で蒸発生成した煤からフラーレンを合成する方法或いはプラズマ放電を利用しフラーレンを合成する方法が特開平5-116923号公報等で試みられている。これらのうち、文献上、最も高い生成収率はプラズマ放電による40%が報告されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】フラーレンの製造コストの削減はフラーレンを素材とする製品の競争力を高める重要な要素であり、年々低価格になってきているものの、フラーレンは未だ貴金属並に高いという問題がある。

【0008】フラーレンの生成機構については現在においても不明な点が多く、C₆₀、C₇₀等を選択的に生成させることには成功していない。従って、C₆₀、C₇₀等の各種のフラーレンを含む、前述の煤などの粗フラーレンから、C₆₀、C₇₀等のフラーレンをそれぞれ高濃度に分離精製することが望ましい。フラーレンの大量製造法が発見されて間もないため或いは明確な用途が十分には確立されていないことから、種類が多いフラーレンのうち、どのフラーレンが、前記の利用分野で必要となるかは明確ではない。しかしながら、フラーレンには未知の特性が今後も期待されるので、粗フラーレンから、C₆₀、C₇₀等の特定のフラーレンをそれぞれ分離精製することが好ましい。

【0009】当初、多くの研究者により質量分析計(MS)によるフラーレンの確認同定に精力が注がれてきたが、質量分析計による確認だけではフラーレン関連分野の研究はほとんど不可能である。超伝導に代表される物性研究、化学反応における触媒作用の研究、化学的性質等の研究さらに生物活性の測定には、多様な構造を持つフラーレンから炭素数一定のフラーレンをある量安定に

入手することが必須となる。これを実現するために、炭素の煤などから特定のフラーレンを分離精製する方法が必要である。

【0010】この分離精製法として、液体クロマトグラフィ(LC)と呼ばれる分離技術が知られている。この分離技術は、フラーレンが数種の有機溶媒(ベンゼン、トルエン、ヘキサン、二硫化炭素など)に、溶解度はそれほど大きくないが溶解することを利用した方法である。液体クロマトグラフィにはカラムクロマトグラフィと呼ばれる自然落下を利用した分離法から、HPLC(高性能ポンプ液体クロマトグラフ)と呼ばれる高性能ポンプで移動層液体を圧送して高分解能分離を達成する方法等がある。カラムクロマトグラフィによる分取では、分取量が増加すると、使用する溶媒量が多量になるため、有機溶媒の調製、回収、管理に多くの時間を要し、コスト高の大きな要因となる。また、分離能が低いC₇₄以上の種々のハイヤーフラーレンC₇₄の分離精製には有効ではない。

【0011】一方、HPLC法による分離精製では、化学結合型シリカであるオクタデシルシラン(ODS)カラムを始めとして、種々の化学修飾をしたシリカゲルのカラムと移動相との選択を行えば、フラーレンの分取、分離精製が可能であり、ハイヤーフラーレンの分離には欠かせない分離手段である。しかしながら、一度に多量の粗フラーレン等の未精製フラーレンを効率よく分離精製するのは容易ではなく、一定量のフラーレンを回収するまで多段階にわたる化学操作が必要であるという問題がある。

【0012】一方、活性炭を利用したフラッシュクロマトグラフによる、C₆₀のみを選択的に分離精製する方法が、米国で1992年に開発された。この方法によると、溶媒の量は従来の20分の1以下で、分離精製時間も5分の1から30分の1以下と、HPLC法による分離精製法より大幅な省力化が達成できた。C₆₀の分離だけを対象とするのであれば最も良い方法の一つと言えるが、フラーレンの活性炭への吸着力が極めて大きいためにC₆₀以外の分離には適用できない欠点がある。

【0013】液体クロマトグラフィによるフラーレンの分離精製は大量処理法として実用化されているが、問題は移動層溶媒を大量に使用することが環境上、また経済上望ましくないことである。また、フラーレンは非常に活性であることが明らかになり、単結晶の成長において溶媒からの析出によって精製したフラーレンは溶媒の影響を受けるため純粋なフラーレンが得られにくいという問題がある。

【0014】以上、説明したように、有機溶媒を使用しない、フラーレン分離精製法の開発は非常に意味のあることである。フラーレン分離精製法の一つとして、アベリット(Averitt)らによって、アプライドフィジクス レター(Appl. Phys. Lett.,

Vol. 65, No. 3, 18 July 1994)等に報告が成されているが、この方法は、クヌーゼンの原理を利用した分子蒸留による分離方法で、装置が複雑で、効率的な大量な処理には不適である。

【0015】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、極めて高純度のフラーレンが安価に分離精製されるとともに、危険性あるいは毒性の伴う、多量の有機溶剤を全く使用しないフラーレンの分離精製装置及び分離精製法を提供することを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、フラーレン含有煤あるいは粗フラーレンに含まれるフラーレンを加熱して昇華させるための加熱容器と、該加熱容器に接続されて昇華したフラーレンを析出させるためのトラップと、前記加熱容器及びトラップの内部を真空にするための真空装置とを少なくとも備えるとともに、加熱容器、トラップ、真空装置がこの順序で配設されていることを特徴とするフラーレンの分離精製装置である。

【0017】請求項2記載の発明は、加熱容器とトラップとが、一端を封じられ他端に開口部を有する管状の容器内に収容され、前記開口部は真空装置に接続されていることを特徴とする請求項1記載のフラーレンの分離精製装置である。

【0018】請求項3記載の発明は、トラップの加熱容器側を高温にしてその真空装置側に向けて低温となる温度勾配をトラップに形成する温度制御手段を配してなる請求項1又は2記載のフラーレンの分離精製装置である。

【0019】請求項4記載の発明は、トラップが、該トラップ内に析出したフラーレン析出物を2以上に分割して取り出し可能に、2以上の分離可能な区画から構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフラーレンの分離精製装置である。

【0020】請求項5記載の発明は、加熱容器及びトラップが、石英ガラス、セラミックス、ステンレス等の耐熱性材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のフラーレンの分離精製装置である。

【0021】請求項6記載の発明は、加熱容器とトラップとの接続部に繊維質の充填層が配されてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項にフラーレンの分離精製装置である。

【0022】請求項7記載の発明は、フラーレン含有煤あるいは粗フラーレンに含まれるフラーレンを真空雰囲気下で加熱して昇華させ、該昇華したフラーレンをその移動方向に沿って温度低下する温度勾配を施されたトラップに導いて析出させることを特徴とするフラーレンの分離精製法である。

【0023】請求項8記載の発明は、真空雰囲気 $1\text{トル} \sim 1 \times 10^{-3}\text{トル}$ の真空度であることを特徴とする請

求項7に記載のフラーレンの分離精製法である。

【0024】請求項9記載の発明は、トラップの温度勾配は、その一端側を $500 \sim 650^{\circ}\text{C}$ とし、その他端側を $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ とするように施されていることを特徴とする請求項7又は8記載のフラーレンの分離精製法である。

【0025】

【発明の実施の形態】図1は、本発明のフラーレンの分離精製装置の一実施形態例の断面図である。本発明のフラーレンの分離精製装置は、フラーレン含有煤10aあるいは粗フラーレン10bに含まれるフラーレンを加熱して昇華させるための加熱容器3と、該加熱容器3に接続されて昇華したフラーレンを析出させるためのトラップ4と、前記加熱容器3及びトラップ4の内部を真空にするための真空装置とを少なくとも備えるとともに、加熱容器3、トラップ4、真空装置がこの順序で直列に配設されているものである。そして、図1に示す例では、加熱容器3とトラップ4とは、一端を封じられ他端に開口部を有する管状の容器2内に収容されている。

【0026】容器2は、加熱容器3とトラップ4とをその内部に収容し、加熱容器3とトラップ4との内部を真空にし、これらを加熱するための耐圧性の容器である。容器2は、その一端を封じられ、他端の開口部は真空装置側に接続される。容器2の内部に、加熱容器3とトラップ4とを収容すれば、加熱容器3とトラップ4とを真空漏れが生じないように接続する必要がないので、これらの内部を真空にすることが容易である。また、容器2内に加熱容器3とトラップ4とを並べて収容すると、分離精製装置を小型化できる。容器2の好ましい形状は、一端が封じられた管状体であり、その大きさの一例は、管長 $0.5 \sim 1\text{m}$ 、外径 $5 \sim 25\text{mm}$ である。容器2は、 1000°C の温度に耐えるものが好ましく、なかでも石英、セラミックス、ステンレス等の耐熱性材料で構成されることが好ましい。

【0027】加熱容器3は、フラーレン含有煤10aあるいは粗フラーレン10b等のフラーレン精製用材料をその内部に収容するとともに、フラーレン含有煤10aあるいは粗フラーレン10bに含まれるフラーレンを加熱して昇華させるための容器である。そして、加熱容器3はその一端を封じられ、他端にはトラップ4に接続されるための開口部を有している。加熱容器3は、電気炉5a等の加熱手段によって、容器2等を介して外方から加熱される。加熱容器3は、石英、パイレックスあるいはステンレス等の耐熱性素材により構成されることが好ましい。

【0028】トラップ4は、加熱容器3に接続されて昇華して気化したフラーレンをその内壁面等の上に凝縮させて析出させるための容器である。そして、トラップ4は管状体であることが好ましく、両端に開口部を有する。

【0029】トラップ4は、フラーレンの分離精製を効率良くするために、電気炉5b等の加熱手段によって外方から加熱される。トラップ4は、公知の温度制御手段を有する加熱手段によって後記するように温度制御される。また、トラップ4は、トラップ4の加熱容器3側からその真空装置側に向かって温度が下がる温度勾配をトラップ4に形成できる温度制御手段によって温度制御されることが好ましい。トラップ4は、石英、パイレックスあるいはステンレス等の耐熱性素材により構成される。

【0030】トラップ4を加熱容器3と同体とすることもできるが、トラップ4を加熱容器3と別体とすることが好ましい。別体とすれば、フラーレン析出物をトラップ4内から取り出すことが容易である。別体とし、更にトラップ4を区切って分離可能な2以上の区画から構成させると、フラーレン析出物を2以上に分割して採取可能である。従って、 C_{70} 、 C_{70} 、 C_{60} 等のフラーレンの含有率が異なる生成物を容易に分取できる。

【0031】前記トラップ4は、好ましくは2〜8個に分割される。図1に示す例では、トラップ4は等長に区切られた5個の管状体からなる5区画から構成されている。そして、トラップ4の全ての区画は両端に開口を有している。トラップ4が、このように複数の区画に区切られていると、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレンの含有率がそれぞれ異なる複数の精製物を一回の分離精製操作で得ることができる。

【0032】真空装置とは、容器2、加熱容器3、トラップ4の内部を真空排気して真空にするための装置であって、真空ポンプ等である。

【0033】更に、繊維質の充填層6を、加熱容器3とトラップ4との接続部に配することが好ましい。繊維質の充填層6は、フラーレン含有煤10aあるいは粗フラーレン10bを加熱容器3内に収容した後、加熱容器3内を真空雰囲気にする際、微粉末である前記煤あるいは前記粗フラーレンが飛散するのを防止するために必要である。繊維質のものとしては、1000°Cの温度に耐える綿状のものが好ましく、なかでも耐熱性に優れたセラミックウール、石英ガラスウール等が好ましい。

【0034】加熱容器3、トラップ4、真空装置をこの順序で配設すると、容器2の封じ側に位置して収容された加熱容器3内で気化したフラーレンは、加熱容器3内から真空装置の方向に向かって一方向にのみ流れて移動する。そして、トラップ4内に流入した、気化したフラーレンは温度制御されたトラップ4の内壁面等の上に、フラーレンの蒸気圧に応じて、各種のフラーレンが析出位置を異にしてトラップ（捕捉）される。則ち、フラーレンの炭素数の順序、例えば、炭素数70を越えるフラーレン（ C_{70} ）、 C_{70} 、 C_{60} の順序に、フラーレンがトラップ4の加熱容器3側（流れの上流側）からトラップ4の真空装置側（流れの下流側）に向かって、位置

を異にして析出するので、特定のフラーレンを高濃度に含む精製物を得ることができる。

【0035】本発明のフラーレンの分離精製法は、フラーレン含有煤10aあるいは粗フラーレン10bに含まれるフラーレンを真空雰囲気下で加熱して昇華させ、該昇華したフラーレンをその移動方向に沿って温度低下する温度勾配を施されたトラップ4に導いて、該昇華したフラーレンをトラップ4に析出させる分離精製方法である。

【0036】図1に示す分離精製装置を用いる場合の、フラーレンの分離精製法について以下に更に詳しく述べる。フラーレンは真空下に加熱されると昇華する。従って、加熱容器3とトラップ4の内部は、真空装置により1トル〜10⁻³トル（Torr）の真空度として、フラーレンが昇華し易いようにする。

【0037】更に、フラーレン含有煤10aあるいは粗フラーレン10b中に含まれるフラーレンは、電気炉5a等により、容器2、加熱容器3等を介して、400〜1000°Cに加熱されると昇華する。400°C未満であると昇華速度が遅く、1000°Cを越えると、フラーレンの昇華速度が過大となり、粗フラーレンが析出物に混入し易くなる。加熱容器3は前記温度範囲内の一定温度で加熱されるのみならず、フラーレンの昇華が起り始める400°C付近から急激に昇華する1000°Cまで徐々に加熱することが好ましい。従って、電気炉5bは、このようにプログラム温度制御されることが好ましい。図2中のaは加熱容器3の温度分布の一例を示すグラフであって、加熱容器3の左端（加熱容器3の封じ部）からの距離1（図1に図示）とその位置における温度を示したグラフである。

【0038】加熱容器3内で気化したフラーレンは、繊維質の充填層6を通過し、トラップ4の左側の区画の開口部からトラップ4内に導入される。そして、加熱容器3よりも低い温度に制御されたトラップ4の内壁面等の上に真空雰囲気下で凝縮して析出する。フラーレンの分離精製度を向上させるために、トラップ4には、昇華したフラーレンの移動方向に沿って温度低下する温度勾配を与えられることが好ましい。則ち、トラップ4はその加熱容器3側をより高温にして、その真空装置側をより低温にする温度勾配を与えられることが好ましく、高温側と低温側とで、250〜500°Cの温度差を設けることが望ましい。このような温度勾配を設けると、フラーレンを炭素数別に順序良く析出させ易く、高純度のフラーレンが得られ易い。

【0039】従って、トラップ4の一端側（加熱容器3側）の温度を500〜650°Cとし、他端側（真空ポンプ側）の温度を200〜300°Cとして、トラップ4に温度勾配を設ける。このように温度勾配を設けたトラップ4内を、気化したフラーレンを流通させると、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレンのトラップ内での析出位置を調

整し易い。従って、フラーレンの精製効率が優れる。図2中のbは、トラップ4の温度勾配の一例を示すグラフであって、加熱容器3の左端（加熱容器3の封じ部）からの距離1とその位置における温度を示したグラフである。図2中のbに示す例では、トラップ4の左端（加熱容器3側）の温度は約505°Cで、その右端（真空ポンプ側）の温度は約200°Cであって、加熱容器3側から真空ポンプ側に向かって漸次温度低下する温度勾配がトラップ4に施されている。

【0040】

【実施例】以下、本発明を詳しく説明する。以下の実施例及び比較例において、量、%、比は全て重量、重量%、重量比を意味する。まず、図1に示す分離精製装置を用いて、次のようにしてフラーレン含有煤10aの加熱温度とフラーレンの昇華量との関係を調べた。フラーレンを7.3重量%含有するフラーレン含有煤10aを3g、管状の加熱容器3内に置き、更に加熱容器3の開口部にセラミックウールを詰めることにより充填層6を配した。この加熱容器3を、一端を封じた管状の耐圧性の容器2の奥側に収容した。

【0041】トラップ用として、等長で両端に開口を有する5個の切り離された管状体を準備した。該5個の管状体を相互に密着させて、4個の区切り部から分離可能な区画を有するトラップとした。該トラップを管状の容器2内に挿入し、充填層6と密着させることにより、充填層6を介してトラップ4と加熱容器3とを接続した。

【0042】次いで、容器2の内部を真空ポンプにより真空排気して、加熱容器3及びトラップ4の雰囲気の真空度を、 3×10^{-2} トルとした。この真空雰囲気下で、500から900°Cの温度範囲で数点温度を変えて、それぞれの温度で、フラーレン含有煤10aを3時間ずつ加熱した。加熱容器3内で昇華したフラーレンは、充填層6内を通過してトラップ4内に導かれ、その内壁面上に凝縮して析出した。3時間後、トラップ4を容器2から取り出し、トラップ4内に析出した析出物の全てを集めてその総重量を測定した。なお、トラップ4の左端（加熱容器3側）の温度は550°C、その右端（真空ポンプ側）の温度は300°Cであった。フラーレン含有煤10aの加熱温度と、トラップ4内に析出したフラーレン総重量との関係を図3に示す。

【0043】図3から判るように、フラーレン含有煤10aの加熱温度が500°Cの場合、析出したフラーレン量は0.003gであった。温度の上昇とともに析出量は増加し、900°Cでは0.22gのフラーレンが析出した。このことは、前記フラーレン含有煤3gからほぼ100%のフラーレンが昇華してトラップ4内に析出したことを示している。即ち、フラーレン含有煤10aに含まれるフラーレンを効率よく昇華させるためには、フラーレン含有煤10aを500~900°Cに加熱すれば良いことが判った。

【0044】—実施例1—

次に、粗フラーレン10bを50mg用いて、図1に示す分離精製装置により、フラーレンの分離精製を行った。なお、この粗フラーレン10bの C_{60} と C_{70} の重量比（ C_{60}/C_{70} ）は5であった。50mgの粗フラーレン10bを加熱容器3内に置き、電気炉5aにより650°Cに加熱した。

【0045】6個の区画に区切られたトラップ4の各区画の温度（但し、区画の中央部の温度）は、左側の区画（加熱容器3側の区画）から右側（真空ポンプ側）の区画に向かって、550°C、510°C、450°C、415°C、380°C、310°Cとした。容器2の内部を真空ポンプにより排気して、真空雰囲気下で加熱容器3内のフラーレンを昇華させ、該昇華したフラーレンをトラップ4内に導いて析出させることにより、前記と同様にフラーレンの分離精製を行った。そして、精製終了後、トラップ4を容器2内より取り出し、トラップ4の区画線からトラップ4を離して6個に分離し、各区画から析出物を取り出すことにより6分割したフラーレン析出物を得た。図4は、トラップ4の区画（ゾーン）の温度と、その区画から取り出された析出物中の C_{60} と C_{70} の重量比（ C_{60}/C_{70} ）との関係を示したグラフである。

【0046】550°Cの区画から取り出された析出物の C_{60}/C_{70} は3.5で、510°Cの区画の析出物の C_{60}/C_{70} は1.06で、真空装置側の310°Cの区画の析出物の C_{60}/C_{70} は275に達し、 C_{60} の純度としては99.6重量%であった。則ち、精製前の粗フラーレンの C_{60}/C_{70} が5であったことを考慮すれば、310°Cの区画の析出物は、 C_{60} が高純度に精製されたものであることが判る。なお、精製後に加熱容器3内に残ったものの C_{60}/C_{70} は2.7であり、粗フラーレンの C_{60}/C_{70} の比5から2.7へ大きく変わっていることも明らかになった。図5は、各区画の析出物の収率を示した図である。なお、フラーレンの収率とは、各区画に析出したフラーレンの重量を、使用した粗フラーレン試料10bの量50mgで除して100倍した値である。

【0047】—実施例2—

図1に示す本発明の分離精製装置を用い、200mgのフラーレン含有煤10aを使用して、次の分離精製条件にてフラーレンを分離精製した。前記煤10aとして、7%強のフラーレン（14mg強）を含み且つ C_{60} の割合が83%で、 C_{70} が14%で、残りの3%が C_{70} より高次のフラーレン（ C_{70+} ）であるものを用いた。

【0048】なお、管状の容器2内の真空度は0.03トルとし、煤10aの加熱温度は640°C一定とし、5区画に分離可能に形成されたトラップ4の各区画の温度（区画の中央部の温度）は、トラップ4の左側（加熱容器3の側）の区画から右側（真空ポンプ側）の区画に向かって、505°C、440°C、395°C、36

0°C、300°Cとし、分離精製時間は21時間とした。分離精製終了後、トラップ4を容器2内から取り出し、トラップ4を区画線から離して5個に分離し、分離した各区画から析出物を採取することにより、析出位置を異にする析出物を5種類得た。これら各析出物中のフラーレンC₆₀、C₇₀、C_{70<}の組成分析を高性能ポンプ液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて行い、分離精製効果を調べた。

【0049】図6は区画の温度と各区画の析出物中のC₆₀、C₇₀及びC_{70<}の含有率を重量パーセントで示したグラフである。図6に示すように、C₆₀の含有率は、395°C以下の温度の区画の析出物では、83~95重量%であり、450°C以上の区画の析出物では20%以下であった。一方、C₇₀の濃度は、300°C、395°C、505°Cの区画の析出物では、14~16%であるが、440°Cの区画では70%と非常に高純度で分離精製されていることが判る。則ち、C₆₀は395°C以下の区画から採取された析出物に高純度に含まれ、C₇₀は440°Cの区画から採取された析出物中に70%も含まれていた。

【0050】また、C_{70<}の存在は、図6から判るように300の区画から採取された析出物中には認められず、360°Cから505°Cの区画から採取された析出物中で存在が認められ、温度が高い区画から採取された析出物ほど、C_{70<}の含有率が高くなっていた。505°Cの区画から採取された析出物中には、C_{70<}が60%も含まれていた。

【0051】以上説明したように、トラップ4の区画によって、その区画から採取された析出物中のC₆₀、C₇₀及びC_{70<}の濃度(割合)が大きく異なり、C_{70<}、C₇₀、C₆₀は、高温側から低温側の区画別に分離精製されていることが判った。則ち、C_{70<}、C₇₀、C₆₀のそれぞれのフラーレンが極めて高純度で含まれるものを一回の分離精製操作により得ることができた。各区画での析出物の重量を図7に示す。

【0052】図7によると、300°Cの区画から採取されたフラーレン析出量(トラップ量)は1.5mg、360°Cの区画の析出量は3.9mg、395°Cの区画の析出量は6.9mg、440°Cの区画の析出量は1.0mg、505°Cの区画の析出量は0.9mgであった。400°C付近に49%と析出物全体の半量を占めると同時に400°C以下の区画の析出総重量が

87%であり、400°C以上の区画の析出量は残り13%で、大まかに見ると粗フラーレンに含まれるフラーレンC₆₀の割合83%及びC₇₀の割合14%に近い値になっていることが判る。

【0053】また、これらの析出物の総量は14.2mgとなり、粗フラーレン200mg中のフラーレン量(14mg強)がほぼ100%昇華し析出してトラップされたことを示している。溶媒抽出による煤中のフラーレン含有率が7重量%であることと比べても十分な分離精製率を示している。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように本発明のフラーレンの分離精製装置及び分離精製法は、全てをドライプロセスで行うために、多量の有機溶剤を全く使用しない分離精製装置、分離精製法であり、そのためフラーレンの分離精製コストを低減できるとともに、危険性なく安全に効率良く作業し得る。更に、炭素数が一定のフラーレンを極めて高純度を含む精製物を、一回の分離精製操作により数種類得ることができる分離精製装置及び分離精製法である。また、トラップが2以上の区画に分割されているので、炭素数が異なるフラーレンを含む析出物を容易に分取できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態例のフラーレンの分離精製装置の断面図である。

【図2】 (a)は加熱容器の温度勾配の一例、(b)はトラップの温度勾配の一例を示すグラフである。

【図3】 粗フラーレンの加熱温度とフラーレンの昇華量との関係を示すグラフである。

【図4】 トラップの区画の温度と各区画の析出物のC₆₀とC₇₀の重量比を示したグラフである。

【図5】 トラップの区画の温度と各区画におけるフラーレン収率との関係を示したグラフである。

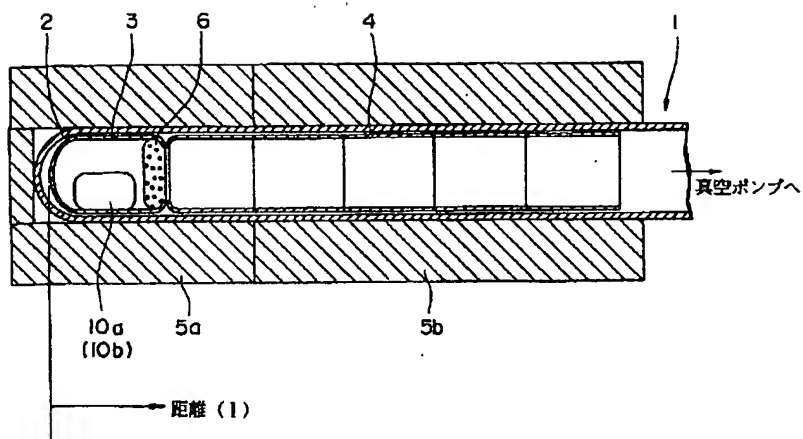
【図6】 トラップの区画の温度と各区画の析出物中のC₆₀、C₇₀及びC_{70<}より高次のフラーレンC_{70<}の割合との関係を示したグラフである。

【図7】 トラップの区画の温度と各区画の析出物の重量を示したグラフである。

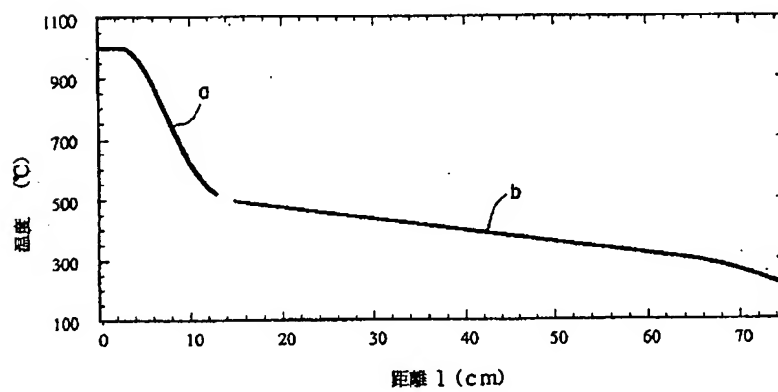
【符号の説明】

2・・・容器、3・・・加熱容器、4・・・トラップ、5a、5b・・・電気炉、6・・・繊維質の充填層、10a・・・フラーレン含有煤、10b・・・粗フラーレン

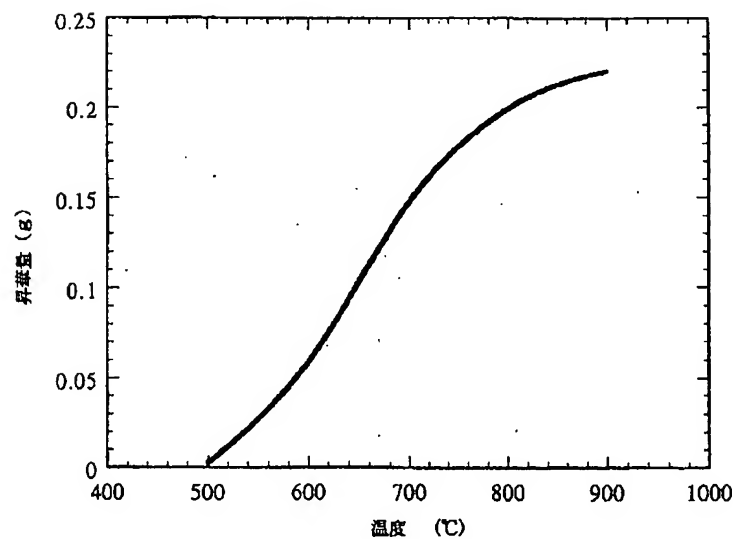
【図1】



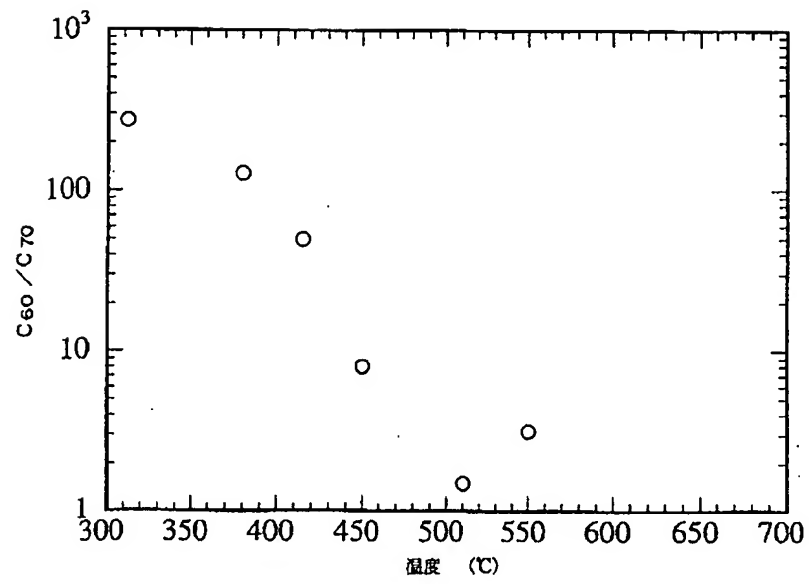
【図2】



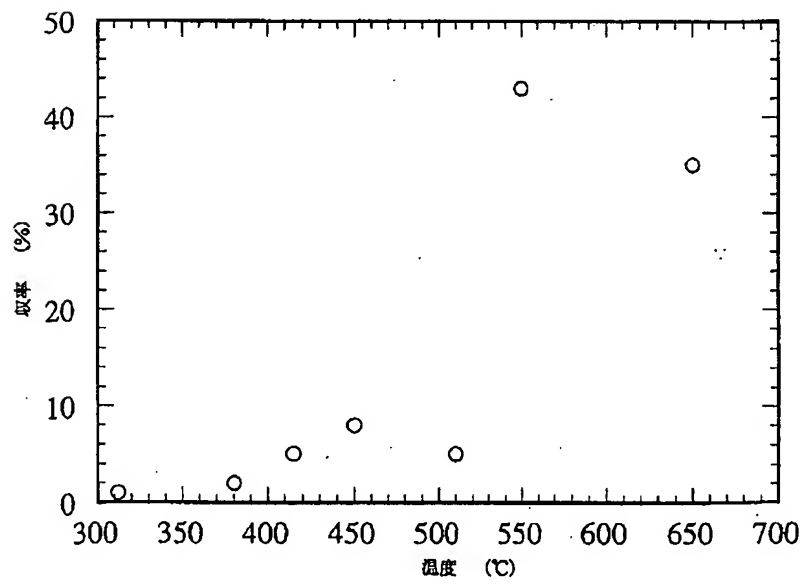
【図3】



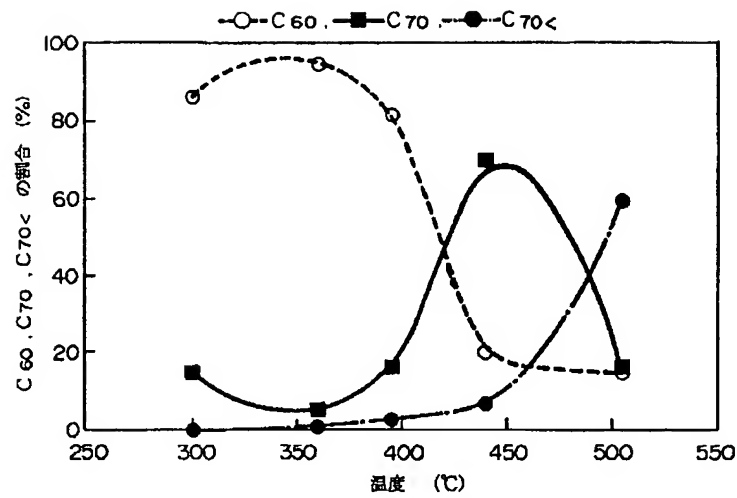
【図4】



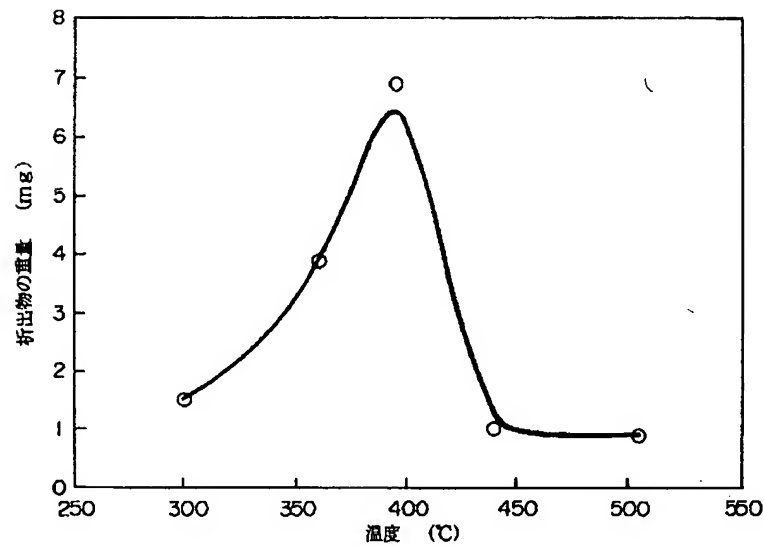
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 隆一
神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸
素株式会社内

(72)発明者 中井 知章
神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸
素株式会社内